

⑤ Int. Cl.

⑥ 日本分類

⑦ 日本国特許庁

⑧ 特許出願公告

C 01 b 21/06
C 04 b 35/58
B 24 d 3/00

15 M 1
20(3) C 232
74 K 02

特 許 公 報

昭49-27518

⑨ 公告 昭和49年(1974)7月18日

発明の数 1

(全6頁)

1

⑩ 立方晶窒化ほう素多結晶体の製造方法

⑪ 特 願 昭45-43727

⑫ 出 願 昭45(1970)5月23日

⑬ 発 明 者 若槻雅男

川崎市幸区小向東芝町1 東京芝浦
電気株式会社総合研究所内

同 市瀬多章

同所

同 青木寿男

同所

⑭ 出 願 人 東京芝浦電気株式会社

川崎市幸区堀川町72

⑮ 代 理 人 弁理士 富岡章 外3名

図面の簡単な説明

第1図および第3図はこの発明方法において使用される反応容器の3例を示す縦断面図、第4図はこの発明方法において使用される高圧高温発生装置の要部の1例を示す縦断面図である。

発明の詳細な説明

本発明は緻密微細な多結晶構造をもつた硬い塊状の立方晶窒化ほう素の製造方法に関する。窒化ほう素(以下BNと略記)は通常黒鉛に似た六方晶構造をもつた白色の軟かい物質である。立方晶BNの製造方法には、(1)六方晶BNに特定の触媒としてアルカリ金属、アルカリ土類金属、またはその窒化物を加え、高温高圧に保持することにより、ダイヤモンドに似た立方晶構造(閃亜鉛鉱構造)のBNに変換する方法が知られている。(たとえば特公昭38-14号公報)。また(2)触媒を用いず11ないし12万気圧以上の圧力下で約1700℃から3700℃までの温度に保つことによつて立方晶BNを得る方法が知られている。但しこの場合得られる立方晶はわずかで、BNの第2の高圧相であるウルツ鉱形構造の結晶が混在している。ウルツ鉱構造のBNの性質特に機械的

特性は判っていない。

立方晶BNは、結晶構造のみならず、性質においても、ダイヤモンドと同程度の硬さをもっている。極めて大きな利用の途が予想されている。

5 しかし上記(1)の方法で得られるBNはよく発達した単結晶粒(0.1~1mm)であるが、しかしながら立方晶BNに固有の性質として特定結晶面に沿うへき開が起りやすく、そのため結晶粒子にじん性が無く脆い欠点がある。この欠点を避けるため10 にはBN生成物が微細でかつ緻密な多結晶塊であることが望まれている。

一方(2)の方法は極めて高い圧力を要するため特殊な合成装置が必要であり、しかも圧力の高さに応じて利用できる高圧容積は極めて微小(1mmの15 程度)であり、また耐用回数も非常に少くそのため実用性がなく工業的でない欠点がある。ところで、実用性を持たせるためには合成圧力を10万気圧以下に維持する必要がある、生成されたBNは粉末状の立方晶BNとしてではなく、その微粒20 子が強固に結着し合つて一体となつた塊つまり緻密緻密な構造の多結晶塊状として得られることが要望されている。

この発明の目的は上記の要望に応じ、緻密微細な組織の多結晶塊状立方晶BNを製造する方法を提供することにある。すなわち、この発明は一次粒子の平均粒径が3μ以下の六方晶系窒化ほう素(BN)を60000気圧から100000気圧で少なくとも1100℃に所定時間加熱保持することによつて立方晶に転換せしめると同時に粒子間を焼結せしめることを特徴とする立方晶窒化ほう素多結晶塊体の製造方法である。

出発原料は結晶化度の比較的低い(構成単位結晶の発達の程度の低い)六方晶BN粉末またはこの粉末を圧縮して成形加工した塊状体を使用してもよいがその単位結晶が大きく発達したものは不適当である。構成単位となる粒子、つまり一次粒子の大きさは平均約3μ以下であることが必要で

3

あり、特に好ましくは約1 μ 、またはそれ以下のものを使用する。またこの発明方法における変換反応は、黒鉛類似の六方晶から閃亜鉛鉱構造の立方晶への、すなわち固相から固相への直接(無触媒)相転移であるから、高純度の六方晶BNを使用するのが好ましいがたとえばシリカ、アルミナ、酸化クロムなど相転移を妨げないならば不純物または混入物として含んでいても差支えない。

使用すべき高圧、高温装置の形式や種類は勿論制限がなく必要条件を満足し得るものであればよい。後述の実施例では多くの場合、三軸六面圧縮形のものを用いたが、ピストンとシリンダーから成る装置あるいは、一對の対向アンビル(ブリッジマン、アンビル)装置などをも利用できる。

上記条件に保持すべき時間は、圧力、温度、出発原料などによつて異なるが、おのおの場合につき、実験的に適宜決めることが容易である。後述する実施例では数分間ないし数十分間であるが特に十分な圧力と温度の下では1分間またはそれ以下でも十分に目的が達せられる。

この発明方法において、六方晶BNから多結晶塊状立方晶BNが生成する反応の過程の詳細は不明であるが、しかし基本的定性的には以下のように推考される。熱力学的には、低い圧力では六方晶が安定であるが、十分高い圧力では逆に立方晶が安定相となる。これは炭素における黒鉛からダイヤモンドへの変換の関係と同様である。立方晶が安定であるための限界圧力は温度の関数であり圧力-温度平面において一つの曲線(相平衡曲線)をなしている。相平衡線の概念はたとえば特公昭38-14号公報に示されているが、数値的には未だ正確には決定されていない。

この発明方法では当然、上記平衡圧以上で六方晶BNを加圧、加熱するが、単に平衡圧以上の条件にしても必ず六方から立方変換が起るとは限らない。何故ならば、この変換が固相間直接相転移であるため、原子配列を組みかえるに必要なエネルギー(励起エネルギー)が大きいからである。そしてこの励起エネルギーは出発原料の状態によつて著しく異なり、変換反応の難易が左右される。結晶化度の高いものほど、励起エネルギーが大きく変換が行なわれ難くなる。

この発明は結晶化度の比較的低い出発原料を選択使用することによつて合成圧力を低下せしめ得

4

る方法であることを前述した。結晶化度は単位粒子の結晶がどの程度完全なものになっているか、またどの程度の大きさを持つているかの程度であつて、X線回折スペクトルの様相によつて、或程度定性的に評価することができる。すなわち結晶化度が劣ると考えられ、本発明方法に適する六方晶BN原料のX線回折スペクトルにおいては、六方晶系として指数づけしたときの101, 102, 104, 202, 204などのピークが幅広く、且つ比較的弱く、一方002, 004等のピークは鋭く、明りようである。これに対しこの発明方法に不適当な原料では全ピークが鋭く、明りようであり、単位結晶の完全さが高い。しかしX線回折法で、結晶度を定量的に、且つ一般性を持つように評価することは極めて困難で、特にBNに対し現今では不可能である。ただ、原料BNの一次粒子のサイズが小さなものは単位結晶の発達程度も低い、一般的な傾向がある。発明者らが多種類の原料につき比較検討し、電子顕微鏡像より判定した一次粒子サイズと関連づけた限りでは、平均粒径(各粒子は平円板状であり、その円板の直径)が約3 μ 以下のものが立方晶に変換されやすく本発明方法に適していることが判つた。特に1 μ 程度またはそれ以下のものは良好で、たとえば72000気圧、1800℃の条件で1分間以下の時間で立方晶塊に転換された。逆に5~7 μ を越えて発達した粒子からなる原料では合成できない。たとえば80000気圧、1800℃に1時間保つても立方晶に変換できない。3~4 μ の粒子を多く含む原料では、少量の立方晶を含む、六方晶BNの塊となるか、あるいは大部分立方晶に変換されるが粉末のままであり、硬い塊とはならない。この発明方法では強固な塊状の立方晶BNが得られることが一つの重要なポイントであり原料を構造する各粒子が単に立方晶系に変換されるだけではなく、変換された粒子が、互いに結晶方位こそ異なつても、強固に結着し合う焼結作用が同時に起つてはじめて目的が達せられる。

この発明方法により、また化学的に純粋な六方晶BNを原料として製造される立方晶BNは普通白色、乳色、または濃灰色を呈し、時に淡褐色ともなる。密度は約2.9ないし約3.5g/cc(結晶構造より導かれる計算密度は3.48~3.51g/cc)で、高密度のものは半透明である。形状

5

は、加圧下における原料の形に従い、充填した原料の形により自由に選べる塊状、またはそれが数個に割れた塊である。構造あるいは組織は既に述べた如く単位結晶粒サイズが 1μ 程度の微細、緻密な多結晶組織を持った立方晶BNの塊であることが、電子顕微鏡観察およびX線回折によつて確認することができる。銅ターゲットを用いたX線回折では立方晶系として111, 200, 220, 311, 400, 331, 422, と指数づけされる回折像が認められ、格子常数は 3.615 ± 0.005 オングストロームと決定された。合成された塊は非常に硬く、炭化タングステン、炭化ほう素などの超硬質材料にひつきか傷をつけ、ダイヤモンドとも傷をつけ合うことができる。またへき開による破砕はなく、じん性において通常の結晶性ダイヤモンド砥粒よりもまさっている。

上記の特性により、この発明方法によつて得られるBN結晶体は、研磨、研削工具に利用できる十分な大きさの塊に製造でき、しかもじん性がすぐれているので、バイト刃先などのほかにさく岩用ドリルの刃先、線引ダイスなどの用途にも使用でき、一方細粒化したものは砥石、カッター、ソーなどに利用できる。

この発明方法の利点として更に、触媒を用いないので高価な反応装置の容積を最大限に利用できて経済的であるうえ、合成後、触媒を取り除く処理工程を要しない。さらに不純物混入のない純粋な立方晶BN塊を作ることができ、あるいは望まれる添加物を正確に、任意比率に、容易に添加できる。さらに、あらかじめ定めた任意の寸法・形状の立方晶塊が作れるのが、その後の仕上げ加工工程を著しく簡略化できることなどが挙げられる。これらの利点は立方晶BNの生成が固相間直接転移であり、反応にあづかる物質の溶解・移動などが含まれていないために生じている。第1図および第3図はこの発明方法で使した反応容器を示すもので、第4図は加圧状態を抽出して示す高圧発生装置である。

第1図に示す反応容器Aは黒鉛製円筒11内の下端部に黒鉛栓13を嵌着して六方晶BN原料14を収容し黒鉛栓12で上端部を封止した構成となつている。

第2図に示す反応容器BはTaまたはMoからなる合厚円筒21の下端部にTa板25を上面に

6

して炭素板23を嵌着し、原料26を収容してその上端をTa板24を介して炭素板22で封止した構成となつている。

第3図に示す反応容器CはMo円筒体31の内側にアルミナ管32を挿入し、アルミナ管32の下端部にアルミナ円板34を嵌着し原料35を収容したのち上端部をアルミナ円板33で封止した構成となつている。

ここで、円筒体11, 21および31は加圧下で電流を通じ加熱するための発熱体を兼ねている。

なお、上記反応容器は通電加熱の例を示したがこのほかにテルミット反応など化学的な発熱法の利用も勿論可能である。上記反応容器は、三軸六面圧縮形高圧高温装置(米国特許第3384926号明細書に説明されているものと同様の装置)または、特公昭36-23463号公報に記載のものと同様なピストン・シリンダー型によつて、所定の温度、圧力条件が与えられる。第4図は対向アンビル(ブリッジマン・アンビル)装置での加圧加熱装置を示している。41, 42は葉ろう石円板、43は銅板(これは省略することもある)。これらの内孔には葉ろう石円筒44を入れ、さらにその中に葉ろう石円板45, 46で充たす。

45, 46の境界面に沿つて白金線ヒーター47をそう填し、上下アンビル48, 49に接続する。中心部に設けた凹所に六方晶BN粉末410を充填する。炭化タングステン製アンビル48, 49で全体を圧縮すると原料410の附近に十分高い圧力が加わる。そこでアンビル48, 49を通じ白金ヒーター47に通電すると原料410が加熱される。

上記装置において発生圧力は特定の金属の圧力誘起相転移(BI: 2.5.3 万気圧(I-II転移)および8.9万気圧(III-V転移)、T1: 3.7万気圧、Ba: 5.9万気圧)を利用して推定した。また温度はPt-Pt13%Rh熱電対にて測定した。

実施例 1

第1図の反応容器Aに、一次粒子の粒径が $0.2 \sim 0.6\mu$ 、平均 0.4μ の六方晶BN粉末14を詰めた。この粉末14はX線回折では結晶性がよくない。これを三軸六面圧縮装置で第1表のような条件に保持し、立方晶BN塊とした。

第 1 表

No	圧力(気圧)	温 度 (℃)				
		1200	1400	1600	1800	
1	60000	1200	1400	1600	1800	
2	63000	1100	1400	1600	1800	
3	69000	1100	1400	1600	1800	
4	75000	1100	1400	1600	1800	2000
5	80000	1100	1600	2000	2300	
6	90000	1100	1600	2000	2500	

ここで保持した時間は1100又は1200℃では30分間、1400℃および1600℃では155～15分間、1800℃では2分間、2000℃以上では1分間とした。この結果得られたBN生成物は硬い多結晶焼結体であり、比較的低温で、生成した白色不透明のものから高温処理の育みがかつた暗灰色で半透明ないし、ほとんど透明なものに及んでいた。また、これら焼結結晶は引張り試験において4% C₆₀含有の焼結炭化ダングステン、および炭化ほう素の表面に傷をつけ、さらにX線回折では、25℃において単位セル長(格子常数)3.615±0.05オングストロームの、閃亜鉛鉱形結晶構造に合致し、立方晶BNであつて微細な組織の多結晶体であることが確認された。なお、60000気圧1100℃処理の場合、非常にかすかではあるが、六方晶BNに相当すると思われるX線回折線も認められた。生成物の密度は1100℃処理のものは2.9～3.0g/cc、1400℃以上の場合、3.3～3.5g/cc(理論密度3.48g/cc)であつた。電子顕微鏡観察の結果、よく焼結された緻密な塊体であることがわかつた。

実施例 2

一次粒子については、実施例1で使用したものと同一六方晶BN成形塊を削り出して作つた円柱状の原料26を、第2図の容器Bに詰め(但しヒータはタンタル)、第2表のように高圧・高温処理をした。

第 2 表

圧力(気圧)	温度(℃)	保持時間(分)
70000	1700	2
65000	1500	10
72000	1800	1

いずれの場合にも円柱形をした濃灰色半透明の立方晶BN多結晶塊が得られた。密度は、3.4～3.5g/ccであつた。

実施例 3

実施例2と同じ六方晶BN原料35を第3図の容器Cに入れ、70000気圧1600℃に5分間保持した。得られたものは淡褐色半透明の立方晶BN多結晶塊であつた。

実施例 4

実施例2と同じ六方晶BNを稜長約1.5mmの立方体に削り出し、その2個を、炭素粉末またはアルミニウム粉末またはアルミニウム粉末とともに第2図の容器Bに詰め、72000気圧1700℃に5分間保つたところ、いずれの場合にも一辺約1.3mmの立方体状の立方晶BN多結晶塊が得られた。

実施例 5

一次粒子の粒径2～3μ、X線的にも実施例1の原料よりは結晶のややよく発達した六方晶BN粉末を第1図の容器Aに詰め、69000気圧1800℃に30分間保持したところ灰色および白色部分の混在した立方晶BN多結晶塊が得られ

た。比重は 3.3 であつた。次に 75000 気圧、1800℃ に 30 分間保持したところ、灰色の多結晶塊が得られた。密度は 3.4 g/cc であつた。

以上の実施例ではすべて三軸六面圧縮装置を使用した。次に異なる装置での実施例を示す。

実施例 6

実施例 2 と同じ六方晶 BN 塊を円柱形に削り出し、第 2 図に示す容器 B に詰めた。但しヒーターはモリブデンとした。これを特公昭 36-

23463 号公報に記載されたものとはほぼ同様のピストンシリンダー型高圧高温装置で 66000 気圧 1400℃ に 7 分間および 70000 気圧 1700℃ に 2 分間保持して 2 種類の実験を行なつた。いずれの場合にも濃灰色半透明の立方晶 BN 多結晶塊が得られた。

実施例 7

実施例 1 と同じ六方晶 BN 粉末を第 4 図の反応室 410 に詰め、90000 気圧 1600℃ で 1 分間および 100000 気圧 1800℃ で 0.4 分間それぞれ保持し 2 種類の実験を行なつた。いずれの場合にも濃灰色の立方晶 BN 多結晶塊が得られた。

次にこの発明方法との比較のために行なつた比較例を述べる。

比較例 1

一次粒子径 5~7 μ の六方晶 BN 粉末で、X 線的にはかなりよく発達した結晶化度をもつ原料を第 1 図の容器に詰め、実施例 1 と同じ装置で 72000 気圧、1400℃ に 30 分間保持したところ、立方晶 BN は得られなかつた。また 72000 気圧 1800℃ に 30 分間保持したところ軟い白色部分と、硬い灰色部分の混在した塊が得られ、X 線回折では、六方晶および立方晶の共存物と認められた。全体としては軟弱で、カミ

ソリの刃で削ることができた。

比較例 2

一次粒子の粒径が 7 ないし 20 μ にかたる粉末状六方晶 BN で、X 線回折では、最も完全に発達した結晶を有するものを原料とし、比較例 1 と同じ方法で 69000 気圧の下で、1400℃、1600℃、1800℃ に 30 分間 80000 気圧の下で、1400℃、1600℃、1800℃ に 30 分間保持して 6 種類の実験を行なつた。いずれの場合でも 20~30 μ 程度の光沢ある白色粒子の軟かい塊が得られたが、X 線的には六方晶 BN であつた。ただ、80000 気圧 1600℃ または 80000 気圧 1800℃ の条件でのみ、非常にわずかに立方晶とみなされる回折 X 線ピークが現われた。

以上の例で用いた六方晶 BN はいずれも高純度のもので、分光分析の結果不純物は各元素 1000 ppm 以下、合計 1% 以下であつた。本願方法が実質上触媒物質の添加を要しないものであることがわかる。また上記実施例は例示であつて、これらをもつてこの発明方法を限定するものではない。

以上述べたようにこの発明方法によれば合成圧力が 10 万気圧以下でよいので既に開発されている実用的な高圧発生装置を適用し得るので特殊の合成装置を必要とせずはなはだ工業的に有利である。

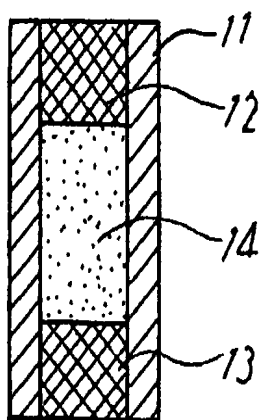
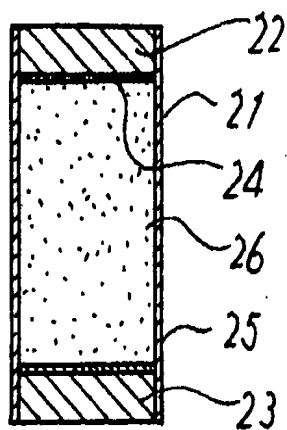
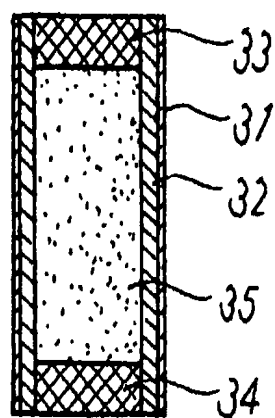
⑦特許請求の範囲

1 一次粒子の平均粒径が 3 μ 以下の六方晶系窒化ほう素を 60000 気圧から 100000 気圧の圧力で少なくとも 1100℃ に加熱保持することを特徴とする立方晶窒化ほう素多結晶体の製造方法。

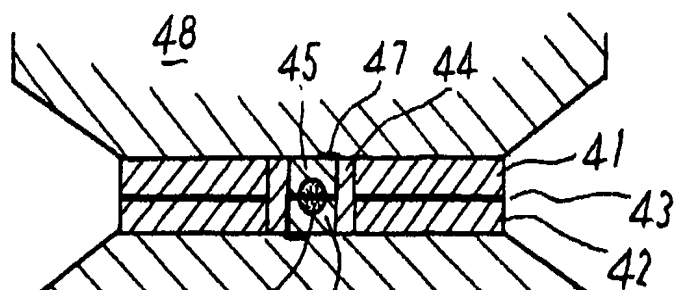
才1図

才2図

才3図

ABC

才4図



第3部門(1) 特許法第64条の規定による補正の掲載 昭55.11.18 発行

昭和42年特許願第51536号(特公昭52-918号、(JPC15D212)、(審)昭47-5683号、昭52.1.11発行の特許公報2(1)-1(583)号掲載)については特許法第64条の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。

特許第1009223号

Int. Cl.³
C 01 D 9/00識別記号 庁内整理番号
7508-4G

記

1 第7欄5行「7.5wt%NO₂」を「7.5wt%NO₂及び6.7wt%HNO₃を含む」と補正する。

昭和45年特許願第43727号(特公昭49-27518号、(JPC15M1)、(審)昭51-2737号、昭49.7.18発行の特許公報2(1)-80(249)号掲載)については特許法第64条の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。

特許第1010474号

Int. Cl.³
C 01 B 21/06
C 04 B 35/58
B 24 D 3/00識別記号 庁内整理番号
7508-4G
7417-4G
7610-3C

記

- 1 第2欄27行「100000気圧」を「100000気圧未満」と補正する。
- 2 第9欄16~22行「実施例 7……………得られた。」を削除する。
- 3 第10欄30行「100000気圧」を「100000気圧未満」と補正する。

昭和46年特許願第48938号(特公昭51-40089号、(JPC22(3)D22)、(審)昭53-7721号、昭51.11.1発行の特許公報2(3)-112(662)号掲載)については特許法第64条の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。

特許第1010490号

Int. Cl.³
C 04 B 13/22
13/20識別記号 庁内整理番号
6542-4G
6542-4G

記

- 1 「特許請求の範囲」の項を「1 重量部割合において粒度分布1~0.1μを中心とし、焙焼温度1000℃以上を通過せしめた珪酸粉(SiO₂分85%以上)100部に未酸化状の銻鉄粉72~210部およびリグニンスルホン酸カルシウム粉末8~21部を混和せしめてなるポルトランドセメント強化混和剤。」と補正する。
- 2 「発明の詳細な説明」の項を「本発明はポルトランドセメントの強化混和剤に関するものである。